材料的凝固与气相沉积

知识点 1　为什么结晶需要过冷度

由热力学第二定律知，只有当吉布斯自由能减小时，才能自动进行．
轻变的热力学判据是：

$$\Delta G < 0$$

对 $G = H - TS$ 中的自变量 T 求导，可得：

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - T\frac{dS}{dT}$$

在可逆过程中，$dS = \frac{dQ}{T}$，则此式可以得到：

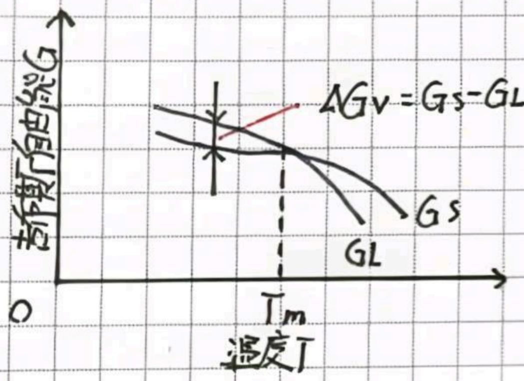
$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - \frac{dQ}{dT}$$

在恒压条件下，$dH = dQ$，于是，就有：

$$\frac{dG}{dT} = -S < 0$$

且恒压过程中，存在：

$$-ds = -KC_p < 0$$



则：由图可知，只有当温度低于 T_m 时，才能使得 $\Delta G < 0$，结晶凝固过程自然发生．

也就是说，必须有过冷，才能有结晶凝固．

温度下降速率越快，过冷度越大

知识点 2　均匀结晶所需的临界晶核形成功

因为球体的比表面积最小，也就是球体拥有最大的体积以及最小的表面积．不妨假设晶胚为球形，半径为 r，单位体积自由能变化为 ΔG_v，晶胚单位面积表面能为 σ，则体系的总自由能的变化为：

$$\Delta G = \Delta G_{体积自由能} + \Delta G_{表面能}$$

$$\Delta G_{体积自由能} = \Delta G_v \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\Delta G_{表面能} = \sigma 4\pi r^2$$

则：$\Delta G = \Delta G_v \frac{4}{3}\pi r^3 + \sigma 4\pi r^2 = 4\pi r^2 (\frac{1}{3}\Delta G_v r + \sigma)$，

令 $4\pi r^2 (\frac{1}{3}\Delta G_v r + \sigma) = 0$

即：$r_1 = 0$，$r_2 = -\frac{3\sigma}{\Delta G_v}$ 是 ΔG 的零点．

则：此时以 r 对 ΔG 求导，则可以有以下的方程，

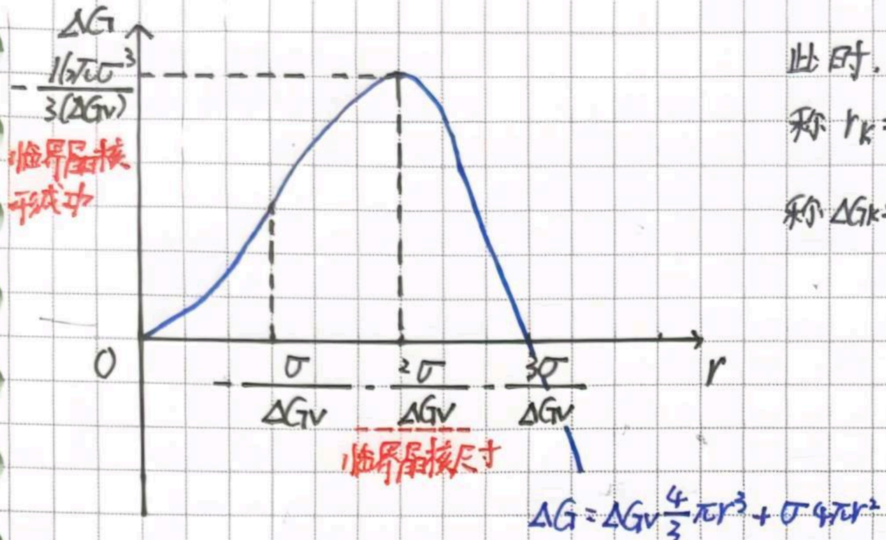
令 $\Delta G' = \Delta G_v 4\pi r^2 + \sigma 8\pi r = 4\pi r(\Delta G_v r + 2\sigma) = 0$

即：$r_1' = 0$，$r_2' = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$ 是 $\Delta G'$ 的零点．

则：再从 r 对 ΔG′ 求导，则可以有以下的方程，

令 $$\Delta G'' = \Delta G_v 8\pi r + \sigma 8\pi = 0$$

即：$r'' = -\frac{\sigma}{\Delta G_v}$ 是 $\Delta G''$ 的零点.



此时，可以绘制 ΔG 的图像，

称 $r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$ 为临界晶核尺寸.

称 $\Delta G_k = -\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}$ 为临界晶核形成功.

发现，临界晶核表面积 $A_k = 4\pi r_k^2 = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}$，故有 $\Delta G_k = -\frac{1}{3}A_k\sigma$，
也就是说：临界晶核形成功，伯于表面积能的1/3. 这也意味着，形成临界晶核时，液、固两相体积自由能差值只能补偿表面能的2/3，而另1/3的能量是由系统自身的，能量起伏提供的.
| 结构起伏

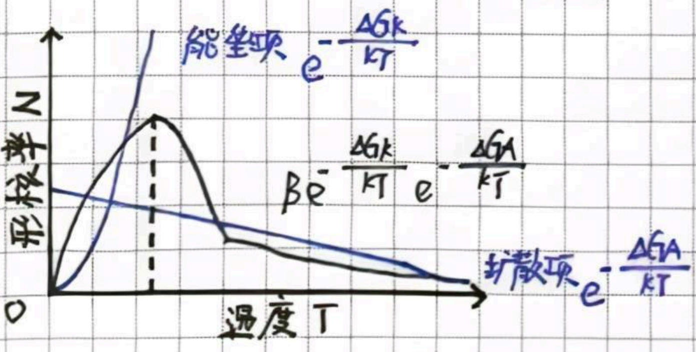
知识点 3　均匀结晶的形核率

为了强化金属的强度，我们一般倾向于使得晶体细晶强化，也就是说最后形成的固体金属中的晶体越多越好，形成的晶核数量越多，晶核成长速率越慢，细晶强化效果就越好，并且形核率可以表现为：

$$N = Be^{-\frac{\Delta G_k}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_A}{kT}}$$

此时，$e^{-\frac{\Delta G_k}{kT}}$ 是能垒项（过冷度越大，能垒越小，此项就越大）

$e^{-\frac{\Delta G_A}{kT}}$ 是扩散项（过冷度越大，系统自身供给给晶核的能量就越小，此项就越小）.



此时，发现：

随着过冷度的增大，形核率 N 先增大，再减小，最后因为因过冷度太大，直接变成固体.

初始阶段：过冷度过小时，能垒项主导，N 随过冷度增加而增大

峰值阶段：过冷度适中时，N 达最大值，能垒项和扩散项达平衡

后期阶段：过冷度过大时，扩散项主导，N 减小，最终因温度过低，液体直接凝固为非晶态固体.

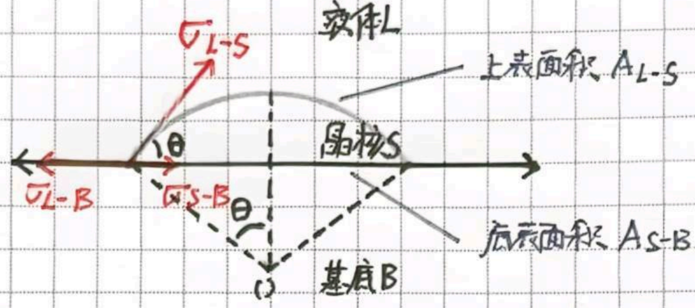
知识点 4 非均匀形核的形核功

非均匀形核指的是液体在容器壁或固体杂质表面上形核，并且非均匀形核的立体几何形状为球冠，如下图所示：

由平衡条件可知：

$$\sigma_{L-S}\cos\theta + \sigma_{S-B} = \sigma_{L-B}$$

$$\sigma_{L-S}\cos\theta = \sigma_{L-B} - \sigma_{S-B}$$

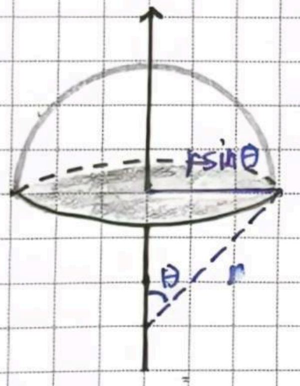


由于晶核在基底的水平方向上是静态的稳定的，在液面方向上是存在生长驱动力，也就是说，存在如下的张力平衡：

$$\sigma_{L-S}\cos\theta + \sigma_{S-B} = \sigma_{L-B}$$

也就是：$\sigma_{L-S}\cos\theta = \sigma_{L-B} - \sigma_{S-B}$，发现，此时存在两个帮助提供表面张力的力量．晶核与基底间的表面张力，及固－液能量差共同作用，使非均匀形核的能量需求低于均匀形核．

其中，σ_{L-B}：液－基底表面张力；
σ_{S-B}：固－基底表面张力；
σ_{S-L}：固－液表面张力；
θ：润湿角



球冠的体积和表面积分别为：

$$V = \frac{1}{3}\pi r^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

$$A = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta)$$

并且非均匀形核的吉布斯自由能变为：

$$\Delta G_{非均匀} = -(V_S \Delta G_V) + (\sum \sigma A)$$

其中有，

$$V_S \Delta G_V = \pi r^3 \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3} \Delta G_V$$

$$\sum \sigma A = \sigma_{L-S} A_{L-S} + (\sigma_{S-B} - \sigma_{L-B}) A_{S-B}$$

$$= \pi r^2 [2(1 - \cos\theta)\sigma_{L-S} + (\sigma_{S-B} - \sigma_{L-B})\sin^2\theta]$$

因为有 $\sigma_{L-S}\cos\theta = \sigma_{L-B} - \sigma_{S-B}$，即有：

$$\sum \sigma A = \pi r^2 [2(1 - \cos\theta)\sigma_{L-S} + (-\sigma_{L-S}\cos\theta\sin^2\theta)]$$

$$= \pi r^2 \sigma_{L-S} (2 - 2\cos\theta - \cos\theta + \cos^3\theta)$$

$$= \pi r^2 \sigma_{L-S} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

于是就有，

$$\Delta G_{非均匀} = -\pi r^3 \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{3}\Delta G_V + \pi r^2 \sigma_{L-S}(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)$$

$$\Delta G_{非均匀} = \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{L-S}\right)$$

也就是说，

$$\Delta G_{非均匀} = \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\Delta G_{均匀}$$

不妨定义形核因子：

$$f(\theta) = \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}$$

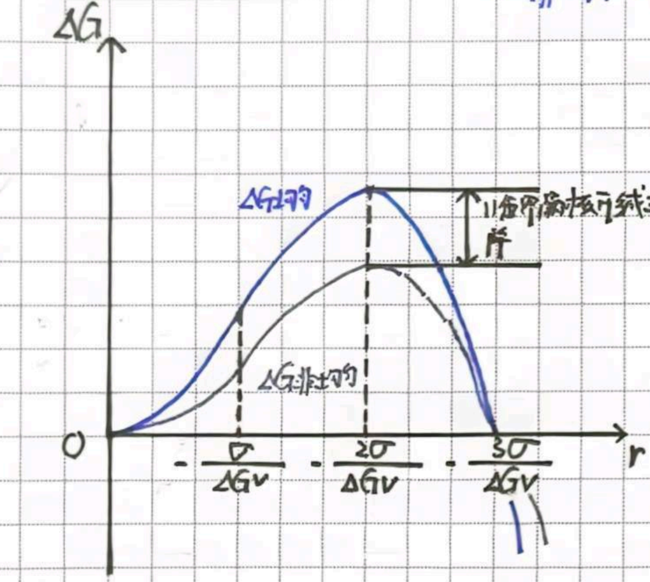
因为润湿角 $\theta \in [0,\pi]$ 时，有：

$$f'(\theta) = \frac{3\sin\theta - 3\cos^2\theta\sin\theta}{4} = \frac{3\sin\theta(1-\cos^2\theta)}{4} \geq 0$$

$$f(0) = 0, \quad f(\pi) = 1$$

则有：$0 = f(0) \leq f(\theta) \leq f(\pi) = 1$，即：

$$\Delta G_{非均匀} \leq \Delta G_{均匀}$$



临界晶核形成功以及临界晶核形成半径变化与ΔG均匀一致，即：

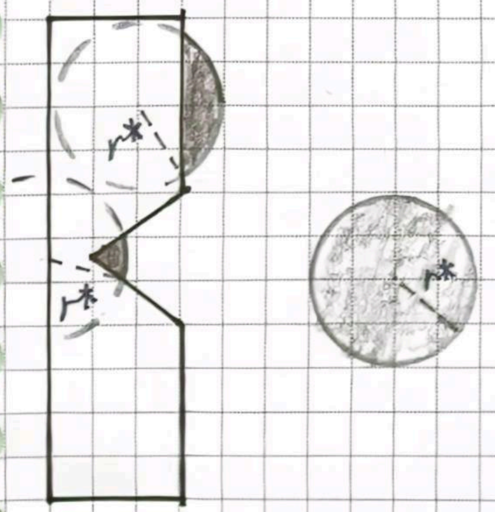
$$r^* = \frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma_{SL} T_m}{\Delta H_V \Delta T}$$

r^* 与均匀形核相同，但由 $f(\theta)<1$：

晶核体积：$V^* = f(\theta)\cdot V_{均匀}$ 变小

临界晶核形核功：$\Delta G^* = f(\theta)\cdot \Delta G^*_{均匀}$ 变小

因此，非均匀形核所需过冷度 ΔT 更小



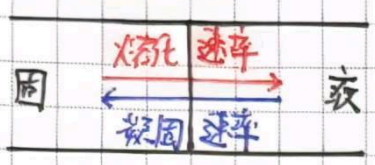
如图所示，基底凹陷处形成晶核所需能量因为所需原子数减少而更低，更易形核：

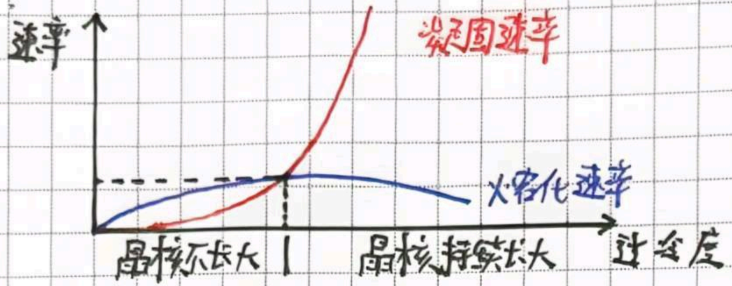
形核难度：基底凹陷处 < 平坦基底 < 均匀形核

材料的凝固与气相沉积

知识点5 晶核长大的必要条件

金属液体一旦过冷形核，在持续降温过程中，液体中的原子会不断向晶核沉积，这一过程就是晶体的成长，晶体继续长大直至消耗完全部液体，结晶过程就结束了。





过冷度的影响:

- 在过冷度太过小时，熔化速率大于凝固速率，此时晶体不会长大，并且会缓慢熔化；
- 在过冷度足够大时，熔化速率小于凝固速率，此时晶体不断长大；
- 随着过冷的增大，长大凝固的速率会越来越大，直到来不及形成晶体，直接变成固体，也称之为极速凝的高熵合金。

知识点6 固液界面的微观构造

假设固液界面上一共有N个原子，其中有n个被固相原子占据，也就是固相的原子占据了表面的 $x=\frac{n}{N}$ 的位置（称之为占据百分数），那么对空位（也就是被液相原子占据）的位置就是 $1-x$，空位数即为 $N\cdot(1-x)$。

空位会引起内能和结构熵的变化，引起相应的表面能变化。由于固液间凝固是原子级别的，可以近似的认为表面的 $\Delta V\approx 0$:

$$\Delta G_s = \Delta H - T\Delta S = (\Delta U + P\Delta V) - T\Delta S = \Delta U - T\Delta S$$

形成 $N\cdot(1-x)$ 个空位所增加内能，由其所断开的固态键数 $(N\cdot(1-x)\cdot Z')\cdot\frac{x}{2}$ 和一对原子的键能 $\frac{2L_m}{N}$ 共同决定。其中：Z' 为晶体表面的原子配位数；Z 为晶体内部原子的配位数；L_m 为摩尔熔化热，即熔化时断1mol原子的固体键所需要的能量。

这样的内能变化就可以表示为:

$$\Delta U = \frac{1}{2}N(1-x)Z'x\frac{2L_m}{NZ} = L_m x(1-x)\frac{Z'}{Z} = \left(\frac{L_m}{RT_m}\frac{Z'}{Z}\right)x(1-x)RT_m$$

不妨定义: $\alpha = \frac{L_m}{RT_m}\frac{Z'}{Z}$，有 $\Delta U = RT_m\alpha x(1-x)$

这样的结构熵变化就可以表示为:

$$\Delta S_c = -R[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

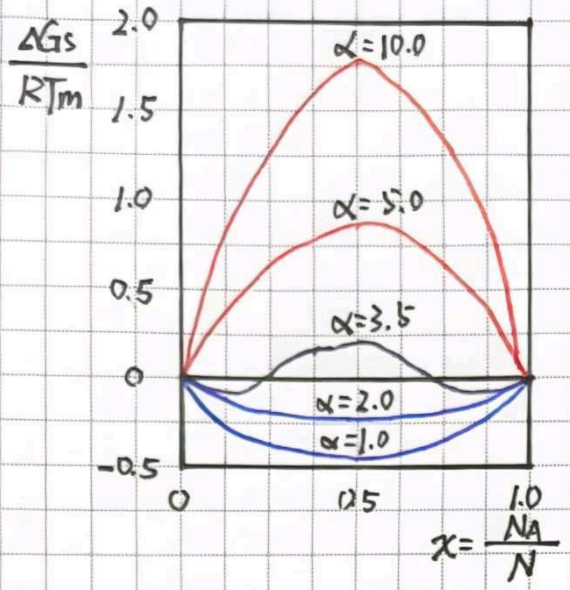
故而，结构吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G_s = RT_m\alpha x(1-x) + RT_m[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

故而就有：

$$\frac{\Delta G_s}{RT_m} = \alpha x(1-x) + [x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

考虑到 $\frac{L_m}{T_m} = \Delta S_m$ 为材料的熔化熵，有 $\alpha = -\frac{\Delta S_m}{R}\frac{Z'}{Z}$，对一般固体 $\frac{Z'}{Z} \approx 0.5$.



如图所示，在不同 α 下，$\frac{\Delta G_s}{RT_m}$ 与固相原子在固体表面占据分数 x 的关系如上，即有这些曲线分为3类：

○ 当 $\alpha < 2$ 时，
曲线都在0以下，称为"粗糙界面"，此时，界面上的固体原子和液体原子之间的比例近似为1:1，在微观上是粗糙的。

○ 当 $2 < \alpha < 3.5$ 时，
曲线会有部分超出了0的临界线，称之为"半导体界面"，此时要么是固态原子在表面占大多数，要么是液态原子占大多数，故界面上相对光滑。

○ 当 $5 < \alpha$ 时，
曲线几乎完全上凸到0以上，此时界面保持固态原子的光滑面，称为"光滑界面"，只能依靠不断形核与融合。

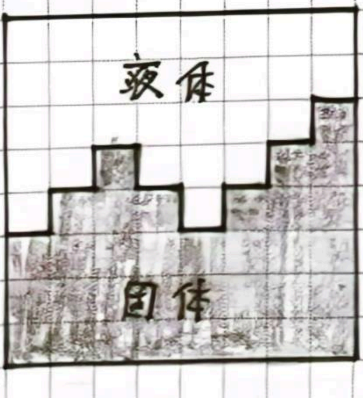
知识点7 （内部因素）材料熔化熵与晶体的生长方式

熔化熵是表征材料晶体生长特征的基本参数，并且常常以下面的形式表示出来：

$$\frac{\Delta S_f}{k} = \frac{\Delta H_f}{kT_e}$$

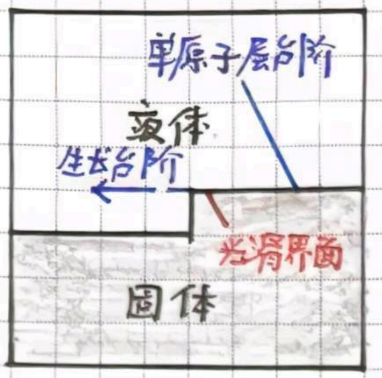
式中，$\Delta S_f = S_s - S_L$ 为熔化熵，k 为玻尔兹曼常数，ΔH_f 为熔化焓，T_e 为理论凝固温度.

根据前面对 $\alpha = -\frac{\Delta S_m}{R}\frac{Z'}{Z}$ 的分析，材料的熔化熵变不同，其凝固过程中固液界面结构也不同，从而影响其凝固结晶的生长。同样地，也可以将纯物质的晶体生长分为3种情况.



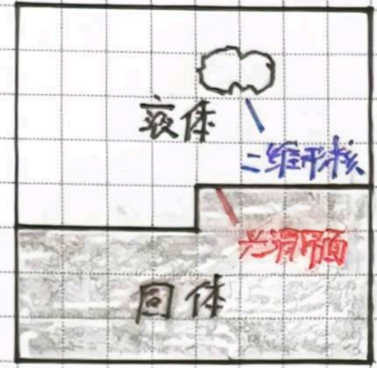
$\frac{\Delta H_f}{kT_e} < 2$（粗糙界面）：

多数金属属于这类，液态原子在生长时，可以在界面的任意位置轻易移到固相，固液之间没有明显分界面.



$\frac{\Delta H_f}{kT_e} \in (2, 3.5)$ (半导体界面):

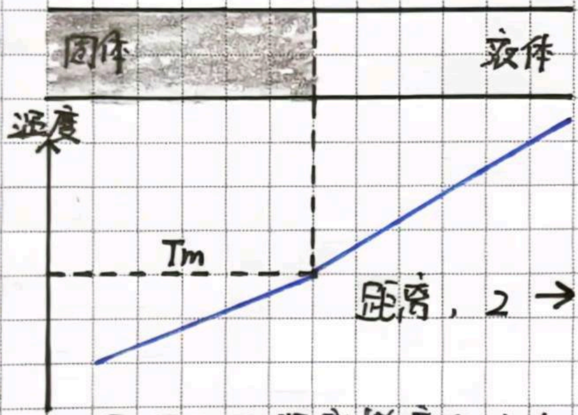
半导体材料硅、锗，以及铋、锑等金属属于这类。晶体在生长时只能一层一层的生长，仅当原子铺满一个平面时，才会开始下一个平面的生长。

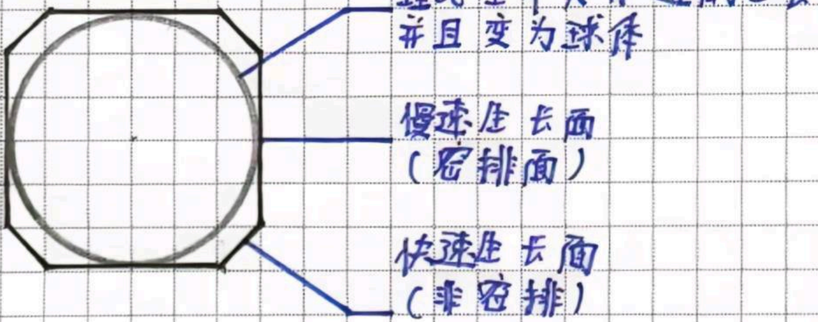


$\frac{\Delta H_f}{kT_e} \approx 10$ (光滑界面):

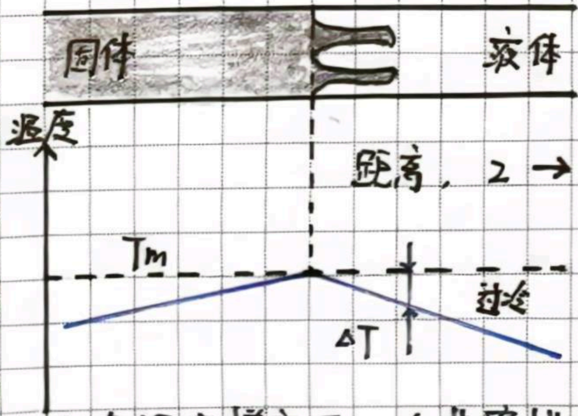
高分子材料以及一些结构复杂的材料属于这一类。其生长几乎只能依靠不断地形核才能得以生长，在很大程度上来说，凝固过程的快慢取决于形核快慢.

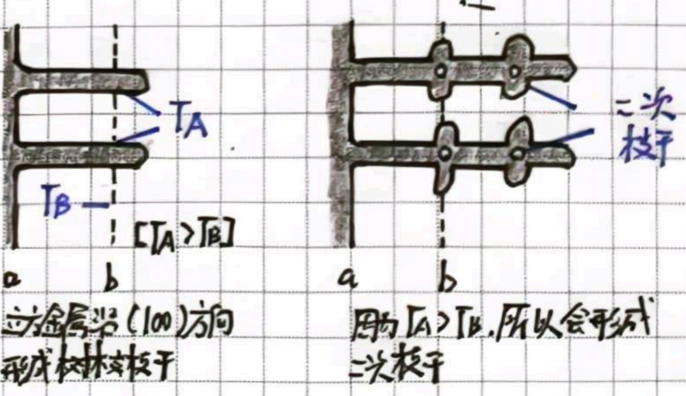
知识点 8 (外部因素) 温度梯度对形核的影响





如图所示的温度梯度称之为正温度梯度，此时晶体只能沿着晶界生长，其热量依赖向晶体内部的固体传递热量，并且相比于密排面，较为稀疏非密排面液体原更容易加入，于是：非密排面生长较快，但是因为较快进入到过冷度太小的液面内而停止生长，故而近似地表现为平面式推进，最终露出的晶面是低指数的密排面。





在负温度梯度下，在非密排面先长出来的晶体会加速生长，形成枝晶，这些枝晶还会在快速生长过程中形成二次枝干。如果枝晶的枝干在生长过程中，形成一个闭合液体区域，将导致闭合的区域产生缩孔.

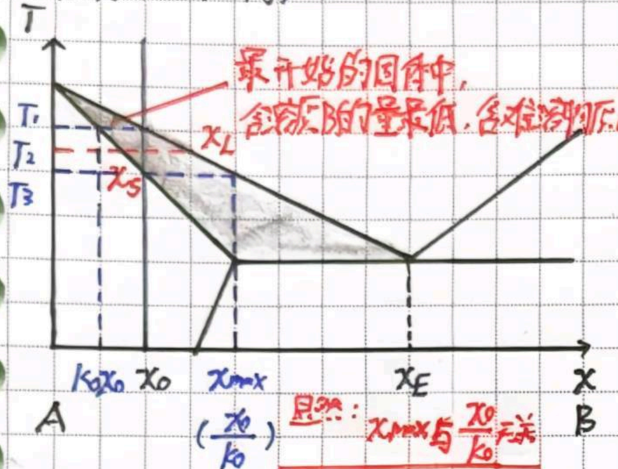
材料的凝固与金相沉积

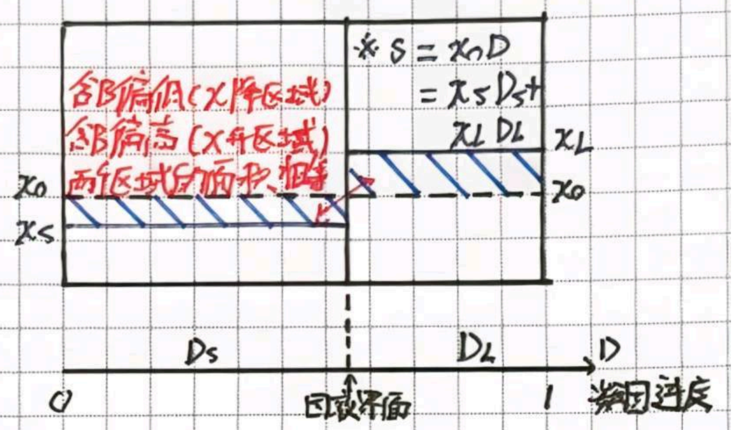
知识点9 平衡凝固

在开始之前，不妨定义分配系数 k_0，表征在总体含物质B的百分量为 x_0 体系凝固过程中，物质B在固体和液体中的分配比：

$$k_0=\frac{x_S}{x_L}$$

在如图的A、B二元组分相图中，在凝固时，固体和液体中对物质B的分配是不同的。





x代表了物质B的含量百分数。当B为 x_0 的液体开始凝固时，
※首先凝固的可生长晶核，其含B量是最少的，固体B的百分含量为 k_0x_0；
※在不断长大的过程中，凝固固量中B的含量不断上升，接近 x_0，并直到完全凝固成含B为 x_0 的固溶体。

为了保持整体的物质B分配为 x_0，平衡凝固过程中，液体和固体的含B是在动态变化的，并且总有缺少物质B与富余物质B的面积相等。

假设固体和液体都可以快速调自身成分时，有：

$$x_S D_S+\frac{x_S}{k_0}(1-D_S)=x_0$$

即：

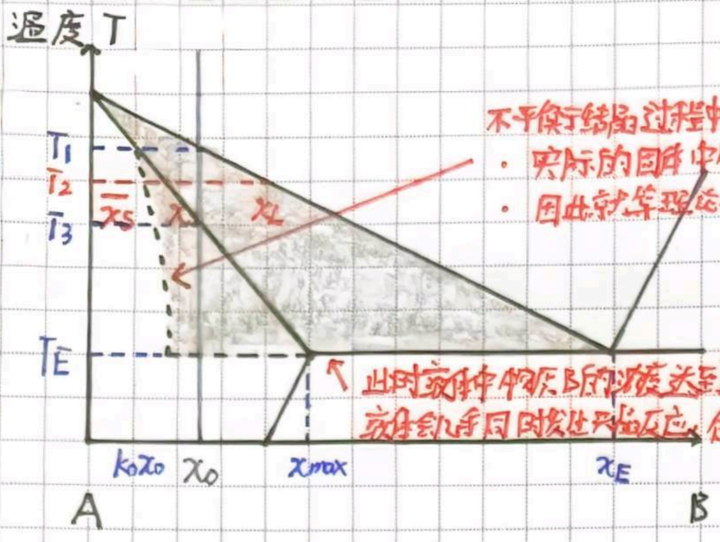
$$x_S=\frac{k_0x_0}{1-(k_0-1)D_S}$$

其中，x_S 是 D_S 的函数，D_S 表示凝固的进度，$D_S=1$ 也就表示完全凝固。

知识点10 不平衡凝固

固相内无扩散，液相内能达到完全均匀化

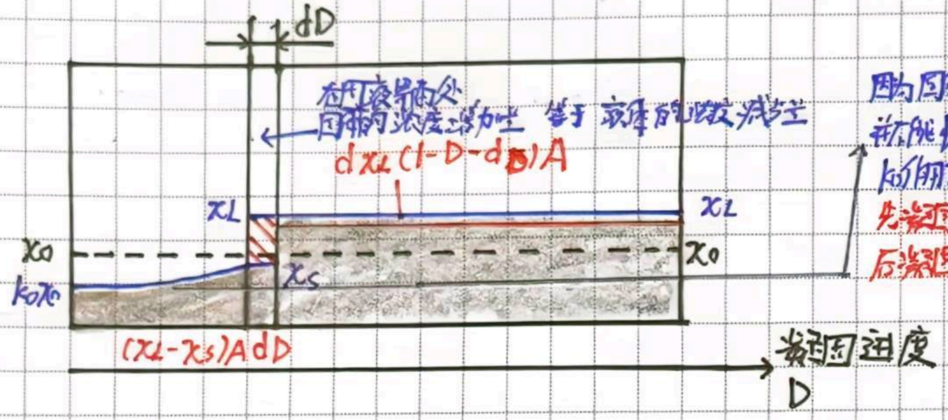
在现实的凝固过程中，固体当中的物质B并不会很快地就能完成均匀化过程，导致越先凝固的部分，含有溶质物质B的含量越低。并且此时，分配系数 k_0 只在液固界面处有效，这会致使平均固体溶质浓度 $\bar{x}_S$ 偏离了平衡位置，从而即使达到温度 T_3 也不会完全凝固。只有当液体的物质B浓度达到共晶反应浓度 x_E 时，剩余的液体才会在共晶反应温度 T_E，发生共晶反应，形成 $(\alpha+\beta)$ 共晶。



不平衡结晶过程中，分配系数只是表示固液界面上的分配情况：
- 实际的固体中物质B的含量应该进行平均化计算；
- 因此就算理论上的完全凝固已经达到，也不会停止凝固进程。

此时液体中物质B的浓度达到共晶反应浓度 x_E，故而液体会几乎同时发生共晶反应，在共晶反应温度 T_E 时，发生共晶反应，形成(α+β)共晶。

为了更加精确的描述这个过程，不妨假设固液界面的横截面积为A：



因为固相内部元素的均匀化的不充分，液体中的物质B能快速进入固体，而以稳态分布，在液固界面的 k_0 作用下，固体会在不同凝固进度下：
先凝固的，含有难溶物质更多，物质B更少。
后凝固的，含有物质B更多。

得到：$(x_L - x_S)\,dD = dx_L(1-D-dD)A$

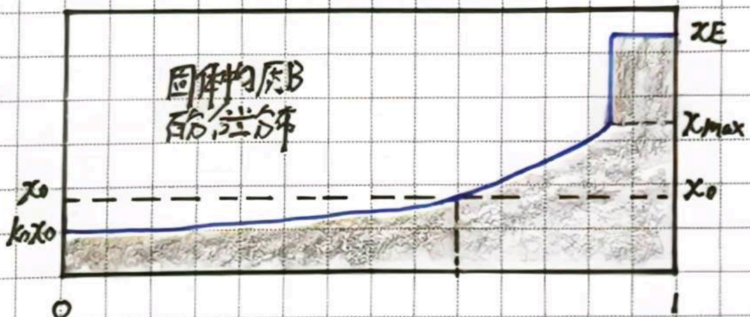
代入初始条件 $D=0$，$x_S(0)=k_0x_0$：

就有：$x_S = k_0x_0(1-D)^{k_0-1}$

此时，

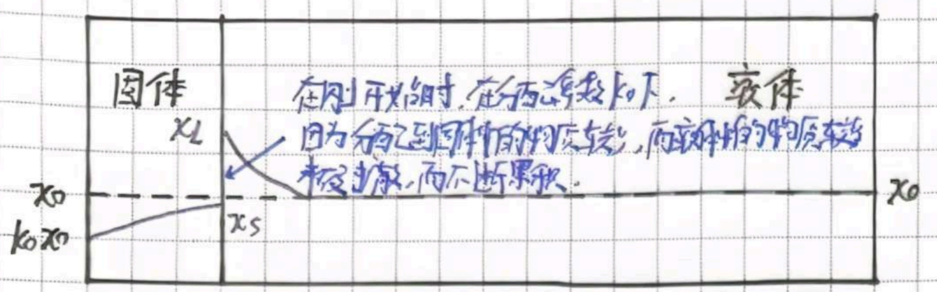
当 $D\to 0$，$x_S\to k_0x_0$，满足初始条件；

当 $D\to 1$，$x_S\to +\infty$，故而符合当快要完全凝固时的浓度会突然跃升，此时，当 $x_S=x_E$，发生共晶反应，凝固结束。

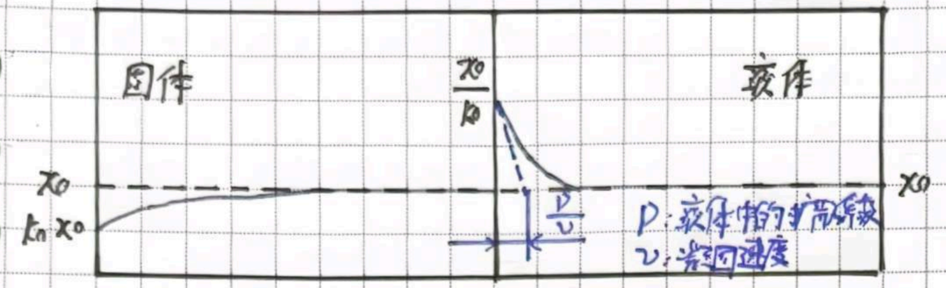


固相内无扩散，液相内只有扩散，没有对流，溶质原子也只能部分混合，不能完全均质化

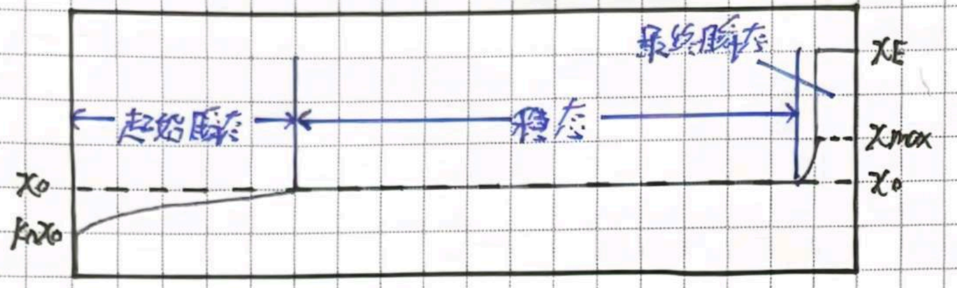
一些比较粘稠的液体当中只存在扩散，热对流的作用几乎可以忽略不计，使得溶液不能均质化完全，在这种情况下，初期，因为液体不能将富余的溶质原子完全扩散，固液界面处的物质B浓度不断上升，在积累到一定的程度之后，扩散与分配达到平衡，新凝固的物质B分配为 x_0，而界面处的液体则为 $\frac{x_0}{k_0}$，即稳态阶段。当快要完全凝固时，会因为剩余液体的有限体积，液体中物质B浓度跃升到 x_E，发生共晶反应，完成凝固。



起始瞬态



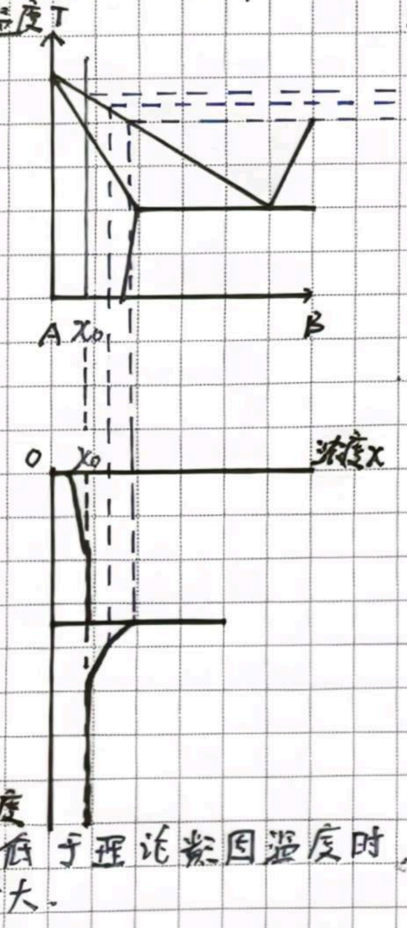
稳态过程

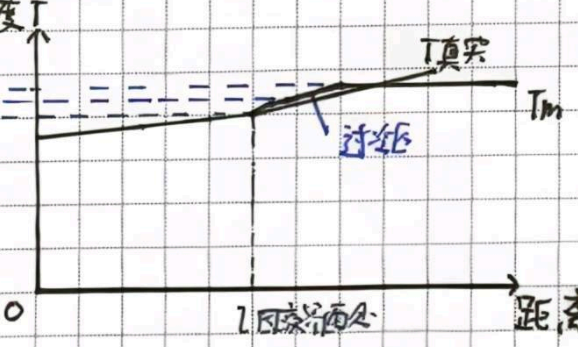


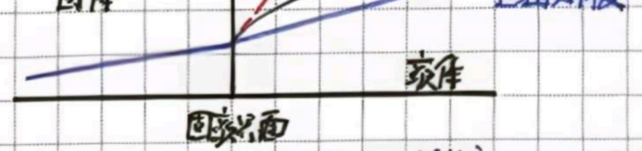
整个过程

显然，在不同的x_0下，液体的凝固温度不同，从而过冷度也不同：

相图 温度图
+
浓度图







$$T_L < \frac{T_1 - T_3}{D/v}$$

T_L—温度梯度
T_1—凝固开始温度
T_3—凝固结束温度

时，才形成成分过冷

当正温度梯度低于理论凝固温度时，将形成成分过冷区。且当这个温差越大，过冷越大。

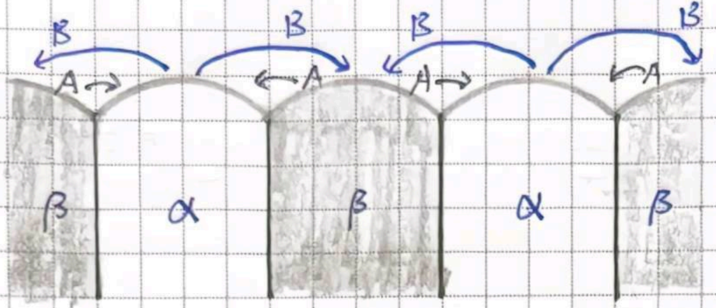
成分过冷，即在当正温度梯度下，固体在生长时仍能存在一定枝晶的原因。在制备单晶时，这样的成分过冷是有害的；在制备多晶时，这样的过冷则需要进行一定的控制。

材料的凝固和气相沉积

知识点11 共晶体的结构

金属型共晶的长大（$\frac{\Delta H_f}{kT_e} < 2$）:

大多数金属的熔化熵 $\frac{\Delta H_f}{kT_e}$ 都比较小，在生长时，会有一个领先的相，在领先相生长时，会在其周围形成有利于另一相生长的环境，于是：



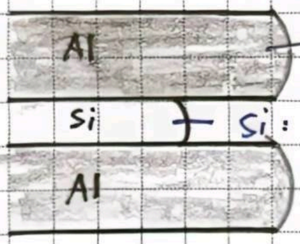
在形成晶粒表面形成
· 元素A向α迁移
· 元素B向β迁移
的成分自我调节

对于一个共晶晶团（相当于纯金属的一个晶粒），实际上就是一个α相和一个β相晶核，通过互相穿插和连接生长而形成的，这两个相都是连续相，各相都是连续相，各相中都有相同相位.

对纯的共晶生长，因为两相的平均成分和液体成分相同，两相协同生长界面前沿液体不会有溶质堆积，所以不会有成分过冷，生长的界面就和纯金属在正温度梯度下一致，是平面式生长的，不会产生胞状或枝状的结构

低熔化熵和高熔化熵组元组成的共晶

这是金属和非金属（或类金属）组成的共晶.



Al: $\frac{\Delta H_f}{kT_e} \approx 1$ → 生长较快

Si: $\frac{\Delta H_f}{kT_e} \approx 3$ → 生长较慢且困难

因为Si生长太慢，会被Al所包围，形成针状Si.

如在Al-Si合金中，Al是连续相；而Si是不连续相，它以孤立的片状或针状分布在Al的基体上. 两者虽然也协同生长，但相互间没有结晶学关系..

两种高熔化熵组元的共晶

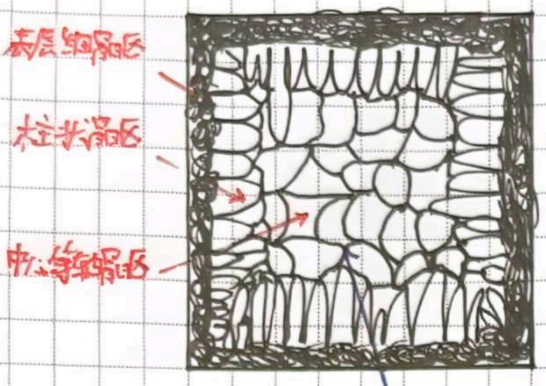
这是有机化合物 $\frac{\Delta H_f}{kT_e} > 3\sim5$ 组成的共晶.

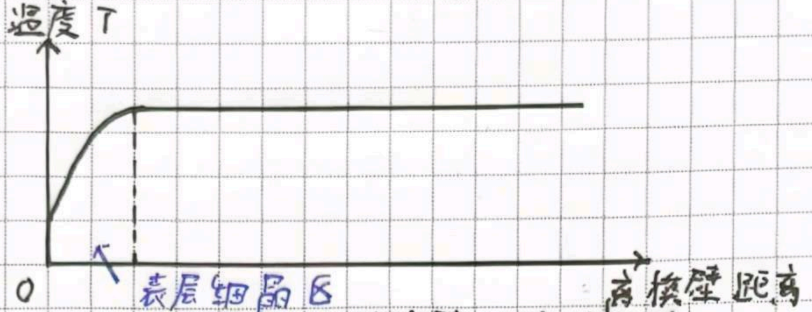
在共晶凝固中两相各自独立形核与成长，两者没有结晶学关系，共晶组织很不规则.

知识点12 铸锭与铸件的凝固组织及偏析

凝固组织

铸锭或铸件的凝固组织通常分为表层细晶区、柱状晶生长区和中心等轴晶区三个组成部分.

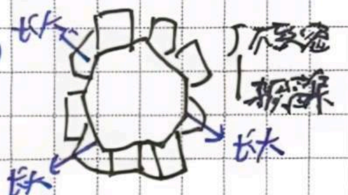




表层细晶区
因为低温的容器壁，使溶液的过冷度很大，所以不断地形核形成细小密集的晶区（等轴状）.
非均匀形核·过冷度大

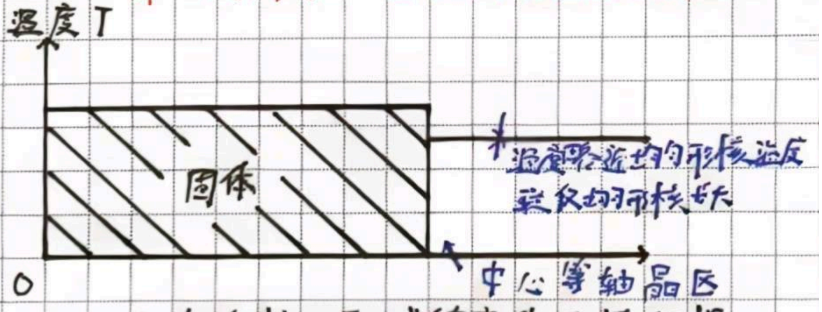
因为此时不再有液体补充，使得
※有缩孔
※不致密

柱状晶区
因为形成了表面细晶区 热量只能从固体处散走，依赖于正温度梯度下的过冷度生长.
非均匀形核·正温度梯度（定向散热）



（二次再结晶）
↓
进一步细化中心等轴晶粒分枝状晶

※晶粒的平常生长



中心等轴晶区
因为在核心区域的液体散热很慢，界面生长变慢，且内部开始均匀形核，慢慢凝固. 晶粒粗大.
均匀形核·过冷度小·非定向缓冷

※没有择优散热方向
※过冷小，难成核
※倾向在已有核上来长大，形成粗大晶

偏析 | 偏析无法绝对避免

1. 宏观偏析：工作尺度范围内的成分不均匀

(1) 正常偏析：先凝固的外层中难溶物质含量比后凝固的内层低

(2) 反偏析：先凝固的外层中难溶物质含量反而比后凝固的内层高

(3) 比重偏析：组成相与熔液之间比重的差别所引起的一种宏观偏析

减少宏观偏析的措施：

(1)保证合金成分，使凝固过程中液体密度差别最小；

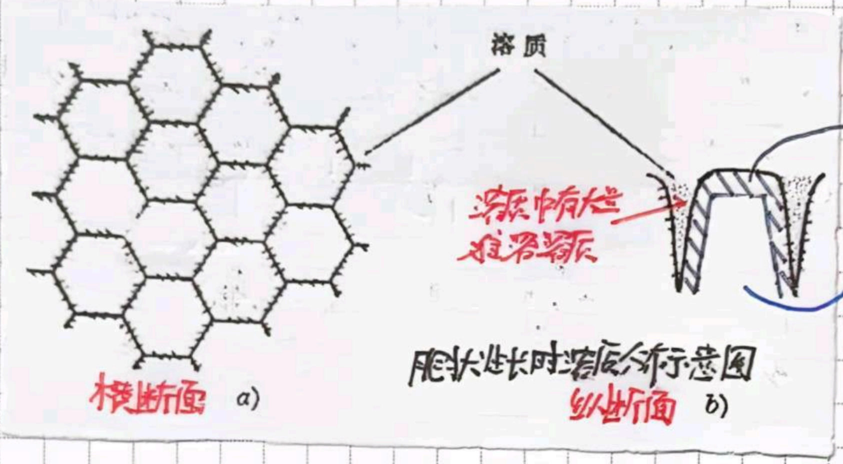
(2)适当的铸件或铸锭高度；

(3)采用加入孕育剂、振动、搅拌等细化晶粒的措施，减少枝晶间液体金属流动；

(4)加大冷却速度，缩短固液相区的凝固时间.

2.显微偏析：晶粒尺度范围的成分不均匀

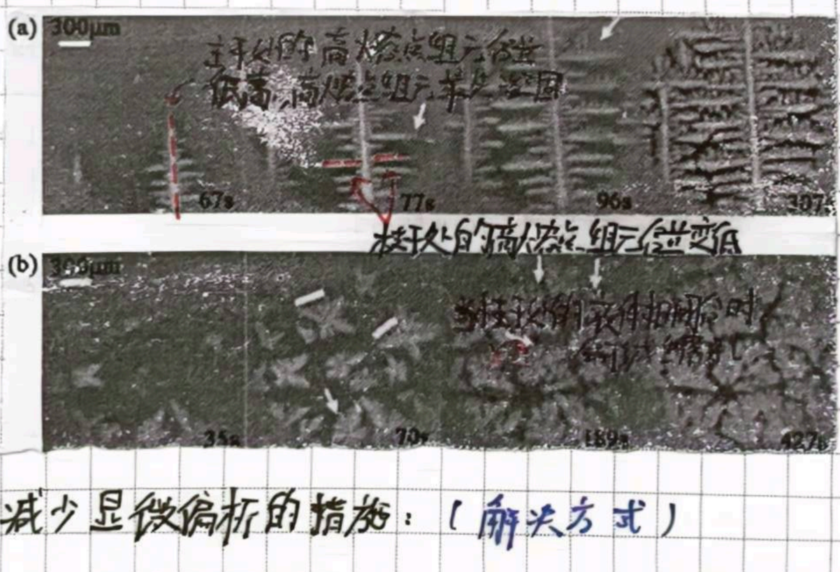
(1)胞状偏析：胞壁处难溶物质浓度高于胞内



胞壁处的难溶物质浓度很高

胞内处的难溶物质浓度很低

(2)枝晶偏析：合金不平衡凝固时，固溶体生长成树枝状，先凝固的枝干枝干部分高熔点组元含量高于后凝固的枝间部分.



凝固速度越快、固溶体的扩散速度越慢、相图之中S/L相线水平距离越大

⇒枝晶偏析越严重

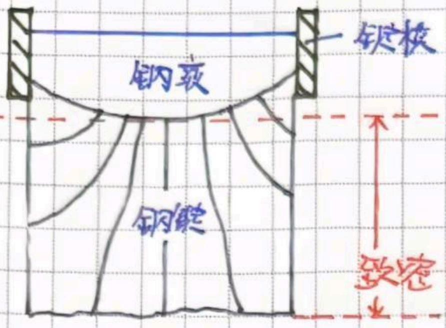
减少显微偏析的措施：（解决方式）

晶粒尺度范围的成分不均匀，可通过扩散退火加以消除.
必须在下级扩散才能使用均匀化退火.

减少微观偏析的方式与宏观是一致的.

知识点13 连续铸造和熔化焊的凝固组织

连续铸造的组织

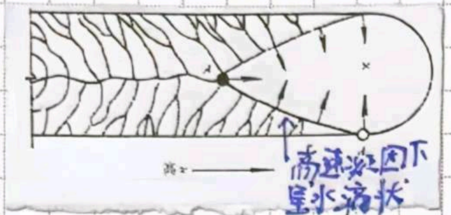


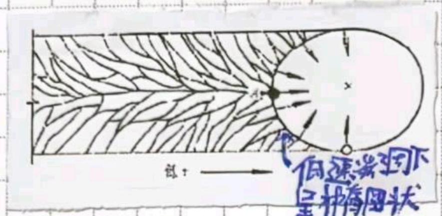
此时钢液还有补充，缺少钢液补充会引起缩孔，疏松.

基本上是柱状晶
无缩松、疏松.

致密可用区：凝固时始终有液体补充，从而十分致密

熔化焊的组织



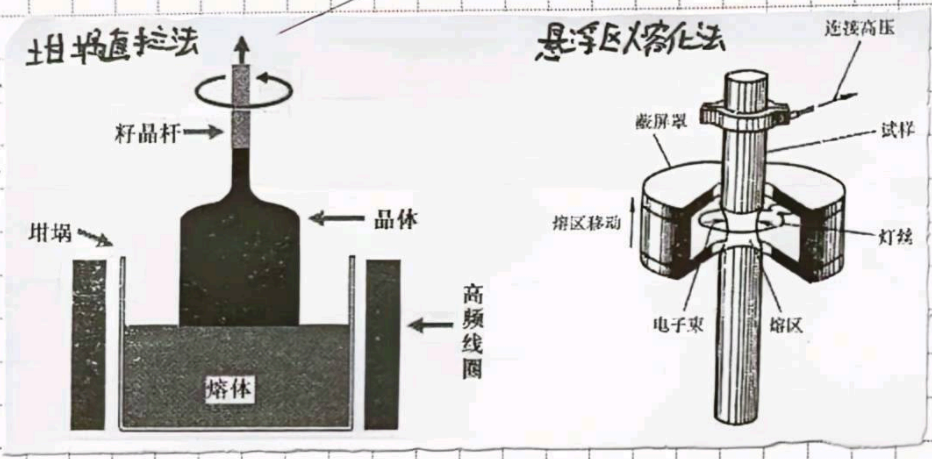


与连续铸造组织类似
柱状晶

知识点14 制备单晶

提拉法的原理是利用温度控制来使得熔融的原料生长成晶体.

最大优点：
能够以较快的速率生长较高质量晶体.

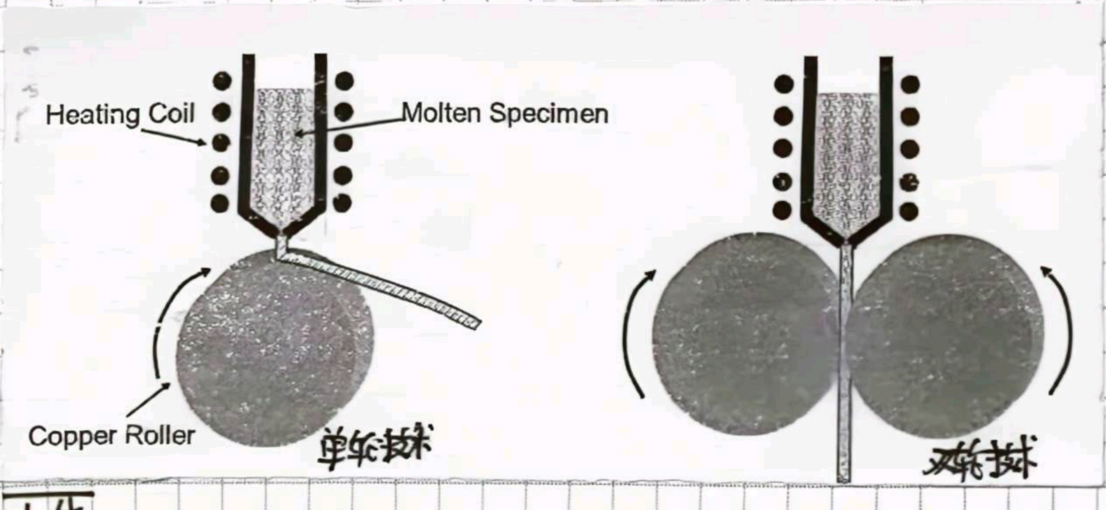


利用高频线圈在单晶籽晶和其上方悬挂的多晶硅棒的接触处的产生熔区，然后使熔区向上移动进行单晶生长.

单晶材料的运用

单晶材料可以避免晶界的有害作用．在航空航天材料中有重要地位．

知识点15 用快速冷却制备金属玻璃

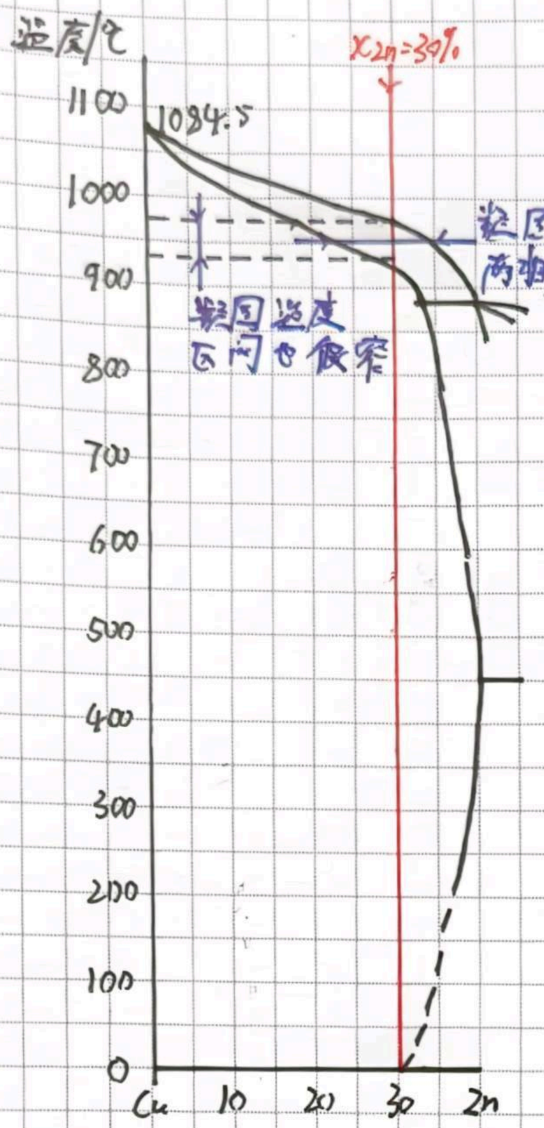


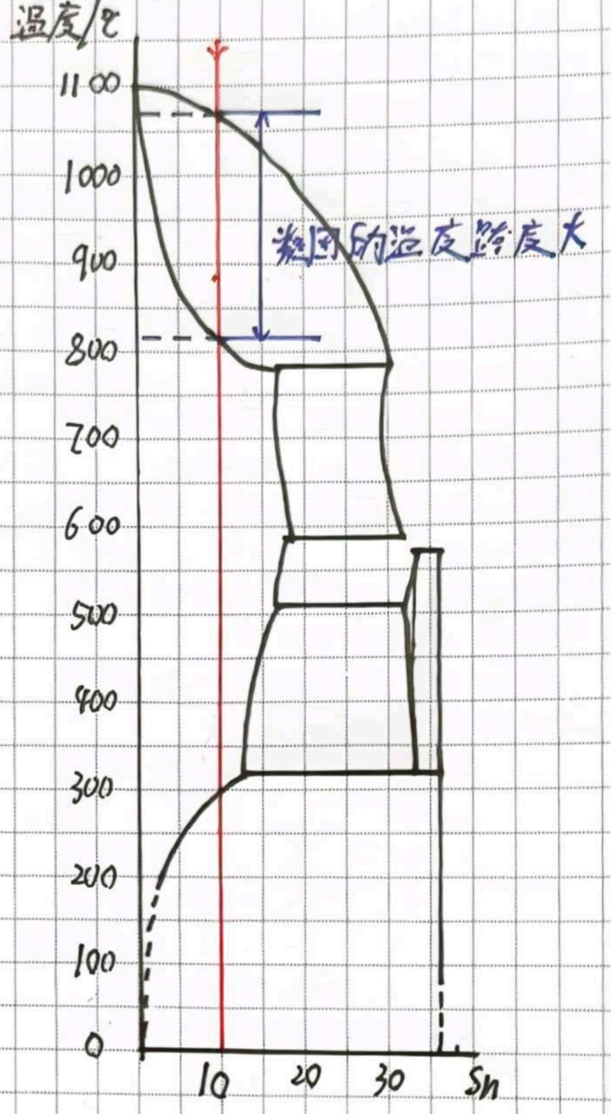
冷却速度：
极快

合金成分：
特殊设计

实例说明

参考 Cu-Zn 相图和 Cu-Sn 相图，试对比 Cu-30%Zn 和 Cu-10%Sn 合金在铸件时：





结论：

(1) 凝固温度区间越长，越容易发生疏松

Cu-10%Sn 合金的疏松倾向更严重，因为其凝固区间温度跨度大，留给枝晶生长的时间长，枝晶网络会阻碍金属液的流动和补缩，更易形成缩孔。且长时间不凝固，更易引入气孔（侵入型气孔）使铸件疏松。

(2) 两条相线的距离越近，越容易形成第二相

Cu-30%Zn 合金的第二相可能性大，由于两相线很近，并且凝固的跨度也很小，快速凝固时，富集的元素更易跨过相线，进入其他相

典例